

19. 8. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月18日

出願番号
Application Number: 特願2003-325953
[ST. 10/C]: [JP 2003-325953]

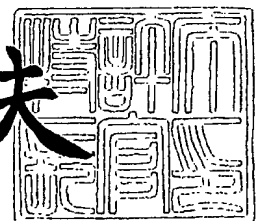
出願人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 J14304A1
【提出日】 平成15年 9月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/022
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 増田 靖男
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 奥井 俊樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000220239
 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100106909
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 棚井 澄雄
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106057
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳井 則子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0117103

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を、(B) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを含む有機溶剤に溶解してなるポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂が、下記 (1) ~ (3) で示す特性を満足し、かつ

(1) ポリスチレン換算の質量平均分子量が 1000 ~ 30000、

(2) 分散度が 25 以下、

(3) 2.38 質量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液 (23 °C) に対する溶解速度が 10 ~ 1000 Å/s、

前記感光性ノボラック樹脂において、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子が 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されている割合が、2 ~ 20 モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 3】

前記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートがプロピレングリコールメチルエーテルアセテートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記 (B) 有機溶剤が、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート以外の溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記 (B) 有機溶剤中のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートの割合が 50 ~ 90 質量%であることを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 6】

前記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート以外の溶剤が、乳酸エチルであることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ホトリソグラフィ技術において、半導体素子や液晶素子の製造には、主に、アルカリ可溶性樹脂と、感光剤であるキノンジアジド基含有化合物とを含有するポジ型フォトレジスト組成物が用いられている。このポジ型フォトレジスト組成物は、半導体素子や液晶素子の製造分野においては、実用に耐え得る特性を有している。しかし、厚膜プロセスを必要とする製造分野、例えば、LCDドライバー等のバンプ形成工程、CSP (Chip Size/Scale Package) の最配線工程や、磁気ヘッドの磁性コイルを形成する工程などにおいては、例えば3 μ m以上の厚膜条件下で、高感度、高現像速度で、レジストパターンを垂直性よく形成することが要望されており、従来のポジ型フォトレジスト組成物を用いて、このような厚膜条件下で上記要望を満たすことは困難である。

【0003】

これに対し、特許文献1～4には、厚膜条件下での露光プロセスに適した材料として、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物が記載されている。

【特許文献1】 特開2001-312052号公報

【特許文献2】 特開2001-312059号公報

【特許文献3】 特開2001-312060号公報

【特許文献4】 特開2001-312066号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、本発明者らの検討によれば、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物は、厚膜でのレジストパターンの形状の垂直性や高感度を実現するには適するが、現像速度が遅いという問題がある。

【0005】

よって、本発明においては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物の現像速度を向上させることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

第1の発明は、(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を (B) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを含む有機溶剤に溶解してなるポジ型フォトレジスト組成物である。

第2の発明は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明においては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物の現像速度を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

[ポジ型フォトレジスト組成物]

(A) 成分 (感光性ノボラック樹脂)

(A) 成分は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂である。

(A) 成分を用いることにより良好な感度やレジストパターンの形状の垂直性が得られる。

(A) 成分は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応により合成することができる。

アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、例えば特開平10-97066号公報に記載されているような常法に従い、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応により重縮合物として合成することができる。

【0009】

・ 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物

前記1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド化合物のハロゲン化物が挙げられる。

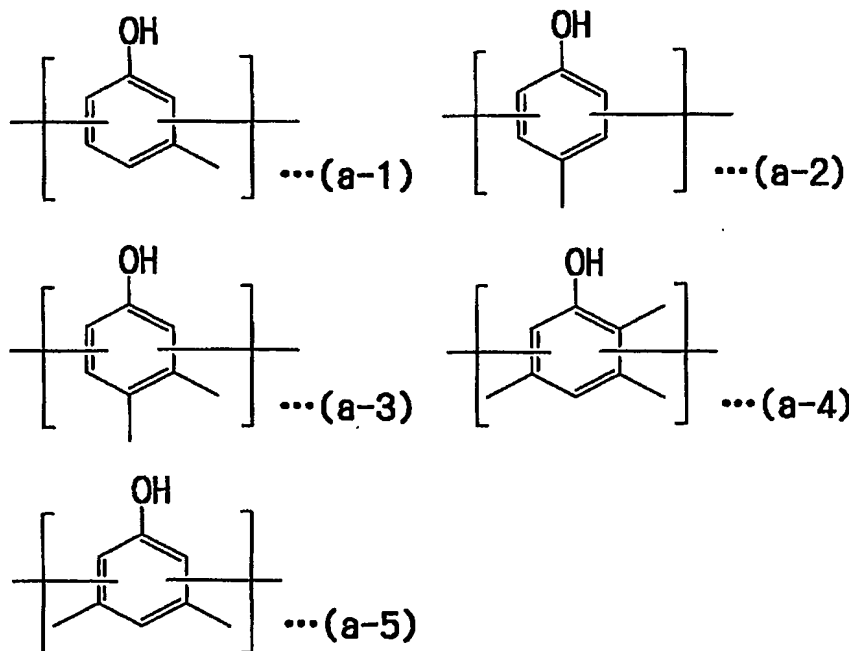
【0010】

・ アルカリ可溶性ノボラック樹脂

アルカリ可溶性ノボラック樹脂の合成に使用され得る前記フェノール化合物としては、下記式(a-1)～(a-5)で表される構成単位に対応するフェノール化合物が挙げられる。

【0011】

【化1】



【0012】

例えば、前記一般式 (a-1) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては、m-クレゾール、前記一般式 (a-2) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては p-クレゾール、前記一般式 (a-3) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 3, 4-キシレノール、前記一般式 (a-4) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 2, 3, 5-トリメチルフェノール、及び前記一般式 (a-5) で表される構成単位に対応するフェノール化合物としては 3, 5-キシレノールが挙げられる。

また、上記以外のフェノール化合物も使用可能であるが、これらは全フェノール化合物中の 10 モル% 以下の範囲で用いられることが、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の諸特性を損なわない点で望ましい。

【0013】

前記縮合剤としては、従来からフェノールノボラック樹脂の合成に用いられてきたアルデヒド類、及びケトン類が挙げられ、中でもアルデヒド類、特にホルムアルデヒドが好適に用いられる。

【0014】

アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、下記 (1) ~ (3) で示す特性を満足するものが好ましい。

(1) ポリスチレン換算の質量平均分子量が 1000 ~ 30000、好ましくは 2000 ~ 10000、

(2) 分散度が 25 以下、好ましくは 10 以下、

(3) 2.38 質量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液 (23℃) に対する溶解速度が 10 ~ 1000 Å/s、好ましくは 50 ~ 500 Å/s。

【0015】

前記 (1) に示した様に、質量平均分子量が 1000 以上であることにより、現像時の未露光部の膜減りを抑制することができ、30000 以下であることにより、現像速度や解像性の低下を抑制できる。

前記 (2) に示した様に、分散度が 25 以下であることにより、解像性、良好な形状を得る点で有利である。

前記 (3) に示した様に溶解速度が 10 Å/s 以上であることにより、現像時の未露光部の膜減りを抑制でき、1000 Å/s 以下であることにより、現像速度の低下を抑制できる。

【0016】

ここで、本明細書におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の溶解速度の値は、具体的には次のようにして求めた値である。まず、シリコンウェーハ上に、アルカリ可溶性ノボラック樹脂をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解した溶液 (濃度 22 質量%) を塗布し、110℃ で 90 秒間プリベークして膜厚 10000 Å の樹脂膜を形成する。次に、このウェーハを、23℃、2.38 質量% の TMAH 現像液に浸す。そして、樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、これより単位時間当りの樹脂膜の膜減り量 (Å/s) を求める。このようにして求めた単位時間当りの樹脂膜の膜減り量が本明細書におけるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の溶解速度である。

【0017】

・ (A) 成分 (感光性ノボラック樹脂)

(A) 成分の 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換前のアルカリ可溶性ノボラック樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算質量平均分子量 (Mw) は、1000 ~ 30000 が好ましく、2000 ~ 10000 がより好ましい。Mw 1000 以上とすることにより、現像時に顕著な未露光部の膜減りが起こり、レジストパターンの形成が困難となる傾向を抑制できる。また、Mw 3000 以下とすることにより、現像速度や解像性が著しく低下する傾向を抑制できる。

【0018】

また、(A) 成分の 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換前のアルカリ可

溶性ノボラック樹脂は、必要に応じて、分別処理により、低核体の含有量が、該分別処理前の80質量%以下、より好ましくは50質量%以下に低減することができる。

ここで、低核体とは、上述のようなフェノール化合物、すなわちフェノール系モノマーと、該フェノール系モノマー2分子から得られるダイマー、該フェノール系モノマー3分子から得られるトリマー等を意味する。

このような分別樹脂を用いることにより、レジストパターン断面形状の垂直性がさらに良好になり、現像後の基板上に残渣（スカム）が発生しにくく、解像性が向上する。また耐熱性に優れるなどの利点がある。

【0019】

分別処理は、公知の分別処理方法により行うことができ、例えば以下のような分別沈殿処理によって行うことができる。まず、上述したように、フェノール化合物と縮合剤との脱水縮合反応を行った後、得られた重縮合生成物（ノボラック樹脂）を極性溶媒に溶解し、この溶液に対し、水、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の貧溶媒を加える。このとき、低核体は比較的溶解度が高いため、貧溶媒に溶解したままであるので、析出物をろ取することにより、低核体の含有量が低減された分別樹脂を得ることができる。

前記極性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル、テトラヒドロフラン等の環状エーテルなどを挙げることができる。

【0020】

(A) 成分の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換前のアルカリ可溶性ノボラック樹脂中の低核体の含有量は、GPC測定の結果から確認することができる。つまり、GPCチャートからは、合成したフェノールノボラック樹脂の分子量分布を確認ことができ、低核体の溶出時間に該当するピークの強度比を測定することにより、その含有量を算出することができる。なお、低核体の溶出時間は、測定手段により異なるため、カラム、溶離液、流量、温度、検出器、サンプル濃度、注入量、測定器等の特定が重要である。なお、本発明においては、下記の測定手段を用いることにより、フェノール系モノマーの溶出時間は23～25分付近に、ダイマーの溶出時間は22分付近に、トリマーの溶出時間は21分付近にそれぞれ帰属できる。

【0021】

(本発明におけるGPCの測定手段)

(1) 試料20mgをテトラヒドロフラン（THF）10mlに溶解し、試料溶液を調製する。

(2) (1)の試料溶液10 μ lを下記のGPC測定装置に注入し、28分間流してUV波長 $\lambda=280$ nm付近で検出される試料の溶出時間を測定する。

(測定装置) ガードカラム（製品名「KF-G」；Shodex社製）と3本の分離カラム（6 μ m粒径のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたカラムサイズ8mm（径） \times 300mm（長さ）、製品名「KF-801」；Shodex社製）を備え、分離カラム温度は、オープンを使用して40 $^{\circ}$ Cに設定したGPC測定装置（製品名「GPC SYSTEM 11」；Shodex社製）を用い、テトラヒドロフラン（THF）の溶離液の送液速度は、1.0ml/minの条件で行う。

【0022】

また、分別樹脂の分散度[Mw/数平均分子量(Mn)]は、3.0以下が好ましく、中でも2.2～2.8のものがとくに好ましい。Mw/Mnを3.0以下とすることにより、解像性、レジストパターンの垂直性、及び、耐熱が向上する。

【0023】

また、(A)成分の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換前のアルカリ可溶性ノボラック樹脂成分は、全フェノール系構成単位中、前記一般式(a-1)の構成単位と前記一般式(a-2)、(a-3)、(a-4)及び(a-5)から選ばれる少なく

とも1種の構成単位と組み合わせることが、現像性、解像性、形状の点で好ましい。

【0024】

(A) 成分において、アルカリ可溶性ノボラック樹脂の、全フェノール性水酸基の水素原子が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されている割合、すなわちエステル化反応の反応率は、好ましくは2~20モル%、さらには、2~10モル%、より好ましくは3~7モル%、さらに好ましくは3~5モル%である。反応率が2モル%以上とすることにより、未露光部分の膜減り傾向を抑制でき、20モル%以下とすることにより、所得性を損なわずに、i線等に対する透過率が低くなることを抑制し、感度の低下を抑制できる。また、形状の垂直性の低下を抑制できる。

なお、(A) 成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

【0025】

(B) 有機溶剤

・プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート

(B) 成分にプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを配合することにより、現像速度を速くすることができる。そして、(B) 成分を用いると、好ましくは現像による未露光部の膜減りをおこすことなく溶解速度を速くすることができる。さらには、好ましくは(A) 成分による効果、すなわち良好な感度とレジストパターン形状の垂直性を維持しながら、現像速度を速くすることができる。

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等があげられる。その中でも、効果、入手のしやすさ等から、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートは1種または2種以上混合して用いることができる。

【0026】

・混合溶剤

(B) 成分は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート100質量%とすることもできるし、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート以外の溶剤を配合することもできる。

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート以外の溶剤を配合することにより、例えばプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートでは得られない良好な特性をさらに付与することができる。

混合溶剤とする場合には、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートの配合量を50~90質量%、さらには70~90質量%とすることが好ましい。この範囲とすることにより、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートによる効果が十分に得られる。

混合する他の溶剤は、1種または2種以上混合して用いることができる。また、レジスト組成物に使用し得るものであれば特に限定せずに用いることができるが、例えば耐熱性向上のためには、乳酸エチルを配合することが好ましい。乳酸エチルはプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートの現像速度の向上効果を大きく阻害せずに耐熱性を向上させることができ、優れている。

【0027】

その他に配合可能な溶剤の例としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体（プロピレングリコールモノアセテートを除く）；ジオキサンのような環式エーテル類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシブ

ロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

これらの(B)成分の使用量は、特に限定するものではないが、ポジ型フォトレジスト組成物における固形分濃度が30質量%から65質量%になる範囲とすることが好ましい。

【0029】

その他に配合可能な成分

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、さらに、必要に応じて、アルカリ可溶性アクリル樹脂等の可塑剤、基板との密着性を上げるための密着性向上剤、増感剤、高沸点有機溶剤、酸発生剤、及び当該技術分野で慣用されている各種添加成分が配合されていてもよい。

【0030】

・アルカリ可溶性アクリル樹脂

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、厚膜のレジスト層を形成し、メッキを施す用途において、クラックの発生などの耐メッキ性をさらに向上させるために、可塑剤として、アルカリ可溶性アクリル樹脂(以下、(C)成分という)を配合してもよい。

(C)成分としては、可塑剤として、一般にポジ型フォトレジスト組成物に配合されているものが使用できる。

(C)成分として、より具体的には、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位30~90質量%、及びカルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位50~2質量%を含有するものが挙げられる。

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビドール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する(メタ)アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、好ましくは、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレートである。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

カルボキシル基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

【0031】

(C)成分中におけるエーテル結合を有する重合性化合物の含有量は30~90質量%が好ましく、40~80質量%がさらに好ましい。90質量%以下とすることにより、(A)成分の溶液に対する相溶性が悪くなり、プリベイク時にベナードセル(重力もしくは表面張力勾配等によって塗膜表面に生じる不均一性を有する五~七角形のネットワークパターン)が発生し、均一なレジスト膜が得られにくい傾向を抑制できる、30質量%以上とすることにより厚膜のレジスト層を形成し、メッキを施す用途において、メッキ時のクラックを抑制できる。

また、(C)成分中におけるカルボキシル基を有する重合性化合物の含有量は、2~50質量%が好ましく、5~40質量%がさらに好ましい。2質量%以上とすることにより、(C)成分のアルカリ溶解性が低下し、十分な現像性が得られない傾向を防ぐことができる。また剥離性が低下し基板上にレジストが残膜する傾向を抑制できる。50質量%以下とすることにより、現像後の残膜率の低下や耐メッキ性が悪化する傾向を抑制できる。

【0032】

(C) 成分の質量平均分子量は10,000~800,000が好ましく、30,000~500,000がより好ましい。10,000以上とすることにより、レジスト膜が十分な強度を得られず、メッキ時のプロファイルの膨れ、クラックの発生を引き起こす傾向を抑制できる。800,000以下とすることにより、剥離性が低下する傾向を抑制できる。

【0033】

さらに、(C) 成分中には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他のラジカル重合性化合物を単量体として含むことができる。ここで「他のラジカル重合性化合物」とは、前出の重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。

この様なラジカル重合性化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのジカルボン酸ジエステル類；スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル基含有芳香族化合物；酢酸ビニルなどのビニル基含有脂肪族化合物；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独、もしくは2種以上組み合わせ用いることができ、これらのうち特に、n-ブチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレートなどが好ましい。(C) 成分中に占める他のラジカル重合性化合物は50質量%未満が好ましく、より好ましくは40質量%未満である。

【0034】

(C) 成分を合成する際に用いられる重合溶媒としては、例えばエタノール、ジエチレングリコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を用いることができる。これらのうち特に、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

(C) 成分を合成する際に用いられる重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物などが使用できる。

【0035】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、(C) 成分の配合量は、(A) 成分に対し、20質量%部以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

この範囲とすることにより、形成されるレジスト膜の強度が充分なものとなり、膨れなどが生じにくく、鮮明なプロファイルが得られ、解像度が向上する。

なお、(C) 成分は必須ではなく、配合しなくてもよいが、配合する場合は、(A) 成分に対し、3質量%以上が好ましい。

【0036】

・密着性向上剤

密着性向上剤としては、特開昭62-262043号公報、特開平11-223937号公報などに記載されている密着性向上剤を挙げることができ、例えば、6-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-エチル-8-ヒドロキシキノリン、5-メチル-8-ヒドロ

キシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、8-アセチルオキシキノリン、4-ヒドロキシプテリジン、2, 4-ジヒドロキシプテリジン、4-ヒドロキシプテリジン-2-スルホン酸、2-エチル-4-ヒドロキシプテリジン、2-メチル-4-ヒドロキシプテリジン、1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、5-カルボキシ-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、1, 10-フェナントロリン-5-スルホン酸、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビピリジル、2, 2'-ビピリジル-5-カルボン酸、5, 5'-ジクロロ-2, 2'-ビピリジル、3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビピリジル、3, 3'-ジメルカプト-2, 2'-ビピリジル等が挙げられる。

【0037】

また、とくに環上に、下記一般式 (d-1) 及び (d-2) で表される結合から少なくとも1つと、下記一般式 (d-3) で表される結合から少なくとも1つとを有する芳香族性の複素環化合物を配合することにより、ポジ型フォトレジスト組成物の基板に対する接着性を著しく高めることができる。

【0038】

【化2】

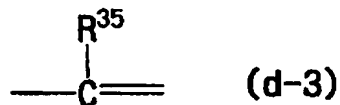


【0039】

(式中、 R^{34} は、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す)

【0040】

【化3】



【0041】

(式中、 R^{35} は、水酸基又は水酸基が置換した炭素原子数1～5の直鎖又は分枝状のアルキル基を表す)

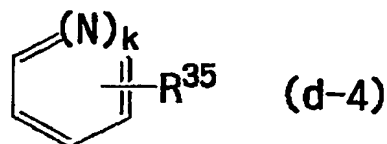
【0042】

前記複素環化合物としては、例えば「有機化合物構造式インデックス」(昭和52年12月20日発行、丸善(株))のpp. 362-401に記載されているインドール系化合物、インドリン系化合物、インジゴ系化合物等の窒素1原子の5員環骨格を有するもの；ピリジン系化合物、キノリン系化合物、ヒドロキノリン系化合物、イソキノリン系化合物、アクリジン系化合物、ベンゾキノリン系化合物、ナフトキノリン系化合物、フェナントロリン系化合物等の窒素1原子の6員環骨格を有するもの；ピラゾール系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物等の窒素2原子の5員環骨格を有するもの；ジアジン系化合物、ヒドロピリジン系化合物、ベンゾジアジン系化合物、ジベンゾジアジン系化合物等の窒素2原子の6員環骨格を有するもの；トリアゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の窒素3原子の5員環骨格を有するもの；トリアジン系化合物等の窒素3原子の6員環骨格を有するもの；テトラゾール、ペンテトラゾール等の窒素4原子の5員環骨格を有するもの；1, 2, 4, 5-テトラジン等の窒素4原子の6員環骨格を有するもの；その他プリン系化合物、プテリジン系化合物、

アロキサジン系化合物、2H-ピロール等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式(d-4)で表される化合物は、スカムの発生を抑制し、かつ基板に対する接着性に優れたポジ型フォトリソ組成物を提供できる点で好ましく、とくに2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジンが好ましい。

【0043】

【化4】



【0044】

(式中、kは1～3の整数を表し、R³⁵は前記と同様の意味を表す)

【0045】

密着性向上剤の添加量は、前記(A)成分、及び、所望により配合される前記(C)成分の合計量に対して、0.1～1.0質量%、とくに0.2～0.7質量%が好ましく、0.1質量%以上とすることにより、ポジ型フォトリソ組成物の基板に対する接着性の向上効果を十分に得ることができ、1.0質量%以下とすることにより、解像性の低下や、現像後の基板上に若干スカムを発生させる傾向を抑制できる。

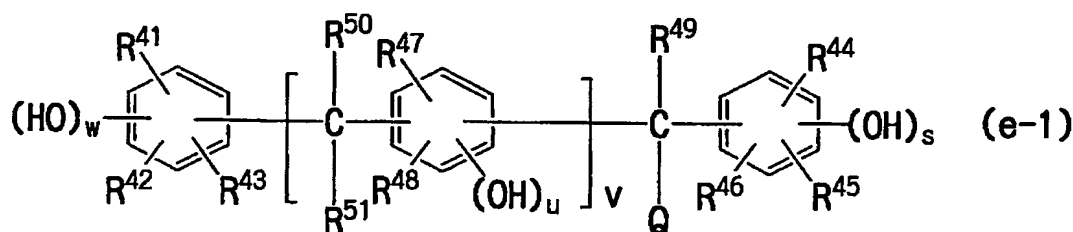
【0046】

・増感剤

また、本発明では、所望により増感剤を配合することができる。本発明で用いることのできる増感剤としては、とくに制限はなく、ポジ型フォトリソ組成物において増感剤として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができる。例えば下記一般式(e-1)で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0047】

【化5】

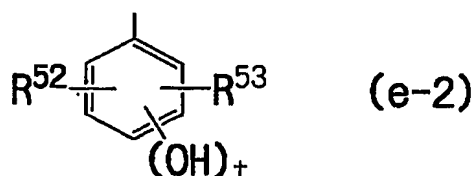


【0048】

[式中、R⁴¹～R⁴⁸はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、又はシクロアルキル基を表し；R⁴⁹～R⁵¹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基を表し；Qは水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、R⁴⁹と結合し、炭素原子鎖3～6のシクロ環、又は下記の化学式(e-2)で表される残基

【0049】

【化6】



【0050】

(式中、 R^{52} 及び R^{53} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルコキシル基、又はシクロアルキル基を表し； t は 1～3 の整数を示す) を表し； w 、 s は 1～3 の整数を表し； u は 0～3 の整数を表し； v は 0～3 の整数を表す]

【0051】

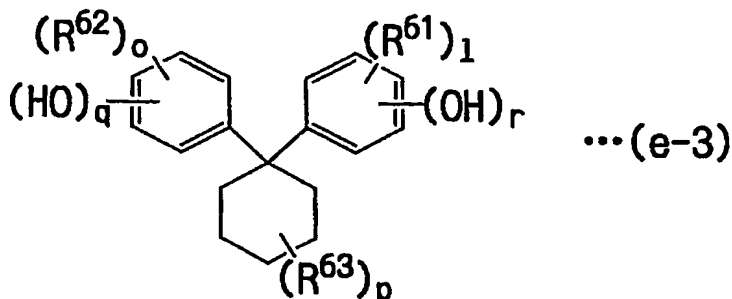
上記一般式 (e-1) で表されるフェノール化合物としては、例えばビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、1, 4-ビス [1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、2, 4-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) -6-メチルフェノール、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、2, 6-ビス [1- (2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4-メチルフェノール、4, 6-ビス [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] レゾルシン、4, 6-ビス (3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、4, 6-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、2, 6-ビス (3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル) -4-メチルフェノール、2, 6-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル) -4-メチルフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が挙げられる。またその他、6-ヒドロキシ-4a- (2, 4-ジヒドロキシフェニル) -9-1'-スピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン、6-ヒドロキシ-5-メチル-4a- (2, 4-ジヒドロキシ-3-メチルフェニル) -9-1'-スピロシクロヘキシル-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-ヘキサヒドロキサンテン等も用いることができる。これらの増感剤は単独でも、また二種以上を混合して用いてもよく、中でも 1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] -4- [1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンとビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) -2-ヒドロキシフェニルメタンとの組合せは、高感度化とスペースパターンの垂直性に優れる点で好ましい。

【0052】

増感剤としては、また、下記一般式 (e-3) で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0053】

【化7】



【0054】

一般式 (e-3) 中、 R^{61} ～ R^{63} はそれぞれ独立に、低級アルキル基 (直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数 1～5、より好ましくは炭素原子数 1～3)、シクロ

アルキル基（好ましくは炭素原子数5～7）、又は低級アルコキシ基（直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは炭素原子数1～3）を表す。

q、rは1～3、好ましくは1～2の整数を表す。

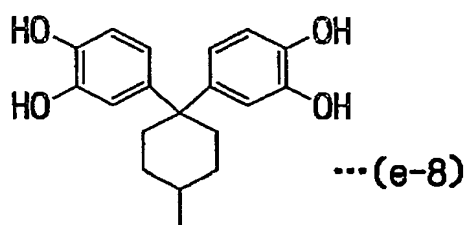
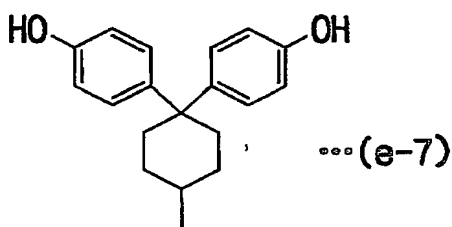
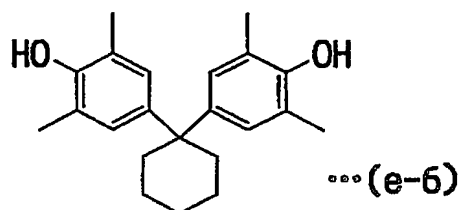
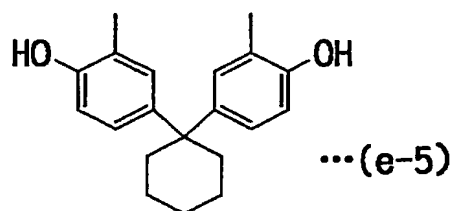
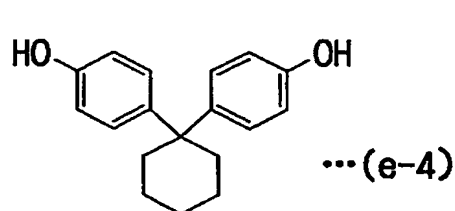
l、o、pは0、又は1～3の整数を表す。

【0055】

一般式（e-3）で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記式（e-4）～（e-8）で表される化合物が挙げられる。

【0056】

【化8】

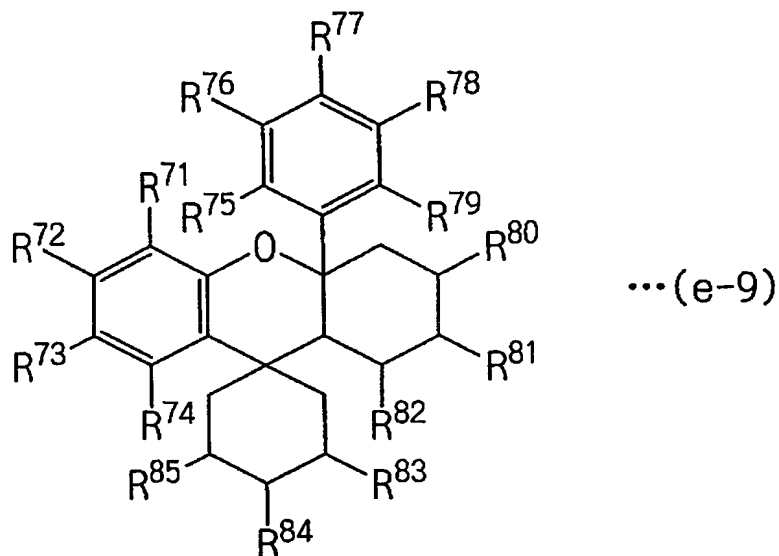


【0057】

増感剤としては、また、下記一般式（e-9）で表されるフェノール化合物を使用することができる。

【0058】

【化9】



【0059】

一般式 (e-9) 中、 $R^{71} \sim R^{79}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表す。これらのうち少なくとも1つはヒドロキシ基であり、好ましくは、 $R^{71} \sim R^{74}$ のうちの少なくとも1つと、 $R^{75} \sim R^{79}$ のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基である。 $R^{71} \sim R^{79}$ のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは炭素原子数1～3である。

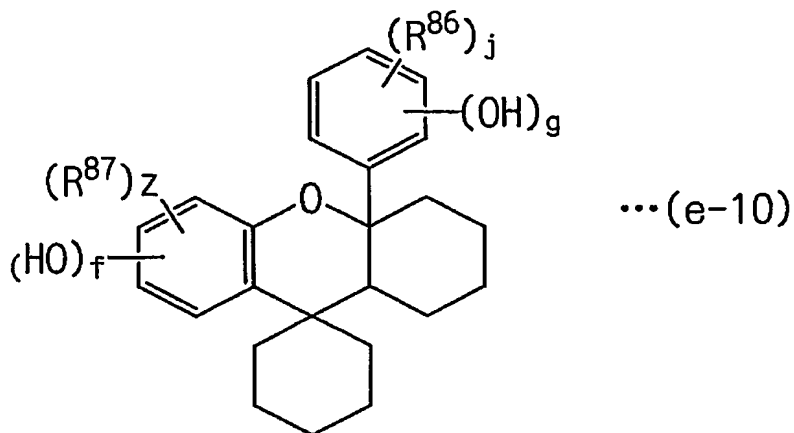
$R^{80} \sim R^{85}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $R^{80} \sim R^{85}$ のアルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、炭素原子数1～10のアルキル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素原子数1～4のアルケニル基が好ましい。

【0060】

一般式 (e-9) で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記一般式 (e-10) で表される化合物が挙げられる。

【0061】

【化10】



【0062】

式中、 R^{86} 、 R^{87} はそれぞれ独立に、アルキル基を表す。アルキル基としては、直鎖でも分岐でもよく、好ましくは炭素原子数1～5、より好ましくは炭素原子数1～3である。

f、g は 1～3、好ましくは 1～2 の整数を表す。

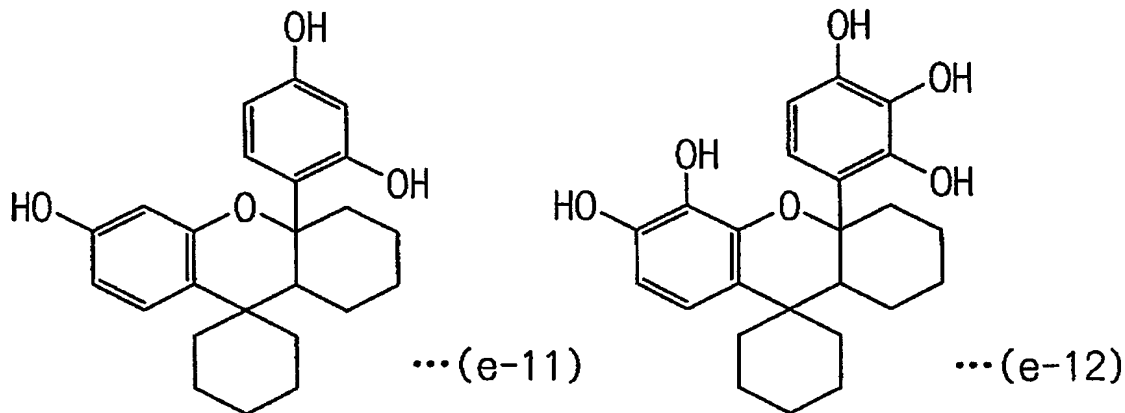
j、z は 0、又は 1～3 の整数を表す。

【0063】

一般式 (e-9) で表されるフェノール化合物として、より具体的には、下記式 (e-11)、(e-12) で表される化合物が挙げられる。

【0064】

【化11】



【0065】

増感剤の配合量は、前記 (A) 成分に対して、好ましくは 1～30 質量%、より好ましくは 3～20 質量%となる量である。

【0066】

・高沸点有機溶剤

また、本発明では、所望により沸点が 200～350℃程度の高沸点有機溶剤の中から選ばれる少なくとも 1 種を配合することにより、レジスト被膜のバルク効果すなわち膜密度の偏りを小さくすることができ、ポジ型フォトリソ組成物を用いて、表面に段差のある基板上に厚膜のレジスト被膜を形成した場合でも、垂直性に優れるスペースパターンを形成することができ好ましい。また、プリベーク処理、及び PEB (露光後加熱) 処理の条件 (加熱時間、加熱手段など) によらずに、良好なスペースパターンの形成が可能となり好ましい。

【0067】

上記高沸点有機溶剤としては、例えば酢酸ベンジル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸メチル、サリチル酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、γ-ブチロラクトン、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジブチレングリコール、ジブチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリブチレングリコール、トリブチレングリコールモノメチルエーテル、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、カプロン酸、カテコール、オクチルフェノール、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらは単独でも、また 2 種以上混合して用いてもよい。中でも沸点が 250～350℃のものが好ましく、とくにサリチル酸ベンジルは好適である。

高沸点有機溶剤の配合量は、上記(A)成分、及び所望により配合される上記増感剤の合計量に対して、3～15質量%、とくに6～12質量%が好ましく、3質量%以上とすることにより、上記効果が十分になり、15質量%以下とすることにより、スペースパターン上部が広がるなどにより断面形状の垂直性が悪くなる傾向を抑制できる。

【0068】

ポジ型フォトレジスト組成物の調整方法

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、前記(A)成分と、必要に応じて添加する各種成分を、(B)成分に溶解して溶液の形で用いる。

ポジ型フォトレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0069】

[レジストパターン形成方法]

次に、本発明のレジストパターン形成方法の好適な一例を示す。

まず、Au、Si、Cu等の基板上に、前記ポジ型フォトレジスト組成物をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで光源として高圧水銀灯、超高圧水銀灯、或いは、低圧水銀灯を用い、所望のマスクパターンを介して露光する。次に必要に応じてPEB(露光後加熱)処理を行い、これを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬するなどして露光部を溶解除去することにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0070】

なお、3 μ m以上、とくに6～8 μ m程度の厚膜条件下で、幅0.8 μ m以下の高アスペクト比のレジストパターンを形成する場合においては、所望により、酸架橋性材料を用いた公知のパターン形成方法も利用できる。

当該パターン形成方法としては、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法や、レジストパターンが描かれた基板の全面に酸の作用により架橋反応を起こす酸架橋性材料の被膜を形成する工程、紫外線照射による全面露光又は選択的露光を行い、レジストパターン表面あるいは内部に酸を発生させる工程、加熱処理を行いレジストパターン表面から拡散する酸の作用によりレジストパターンに接する部分の前記酸架橋性材料を架橋させる工程、現像液により架橋していない領域の前記酸架橋性材料を除くことにより、酸架橋性材料の被膜を形成する前のレジストパターンのスペース幅より狭い幅のレジストパターンを形成する工程、を有するレジストパターンの形成方法などが知られている。

前記酸架橋性材料、及び現像液としては、特に限定はなく、例えば特開平11-204399号公報に記載のものを挙げることができる。

【0071】

本発明はポジ型フォトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法においては、(B)成分を用いることにより現像速度を速くすることができる。また、現像による膜減りを防ぐことができる。また、(A)成分を用いることにより良好な感度が得られる。

【0072】

また、本発明の組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で必要に応じて界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100(製品名 BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(製品名 大日本インキ化学工業(株)製)、フロラード

FC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（製品名 住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（製品名 旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（製品名 東レシリコン（株）製）などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤等を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、全レジスト固形量に対して好ましくは1質量%以下である。

【実施例】

【0073】

（合成例）

m-クレゾール、p-クレゾール（モル比=36:64）とホルマリンとの脱水縮合反応により合成した重縮合物（1）（ $M_w=4000$ 、分酸度（ M_w/M_n ）=5.0、2.38質量% TMAHに対する溶解速度300 Å/s）50 gと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド5 gとを温度計、攪拌機、滴下ロートのついた1リットルの三口フラスコに入れ、これに2-ヘプタノン150 gを加えて溶解させた後、滴下ロートからトリエチルアミン3.8 gを加え室温で2時間攪拌を続けた。

その後、濃度35質量%塩酸水溶液5.8 gを加え、さらに室温で30分攪拌を続けた。次に、この反応溶液に、水150 gを加え、攪拌した後、静置し、分離した水層を取り除くことで、過剰な塩酸を取り除いた。以上の操作で、全フェノール性水酸基の水素原子4.5モル%が1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン基で置換された感光性ノボラック樹脂（2）の2-ヘプタノン溶液を得た。

【0074】

（実施例1）

上記感光性ノボラック樹脂（2）の2-ヘプタノン溶液を濃縮し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート添加し、さらに濃縮する操作を3回繰り返し、ノボラック樹脂（2）のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート55質量%溶液を得た。

ついで、感光性ノボラック樹脂（2）100質量部（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート55質量%溶液182 g）に、感光性ノボラック樹脂（2）濃度が42質量%になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを添加し、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートを溶剤としたポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0075】

（実施例2）

感光性ノボラック樹脂（2）100質量部（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート55質量%溶液182 g）に感光性ノボラック樹脂（2）濃度が42質量%になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートと乳酸エチルを添加することにより、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル（質量比=70/30）を溶剤としたポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0076】

（比較例1）

感光性ノボラック樹脂（2）の2-ヘプタノン溶液を濃縮し、乳酸エチルを添加し、濃縮する操作を3回繰り返し、感光性ノボラック樹脂（2）の乳酸エチル55質量%溶液を得た。

感光性ノボラック樹脂（2）100質量部（乳酸エチル55質量%溶液182 g）に感光性ノボラック樹脂（2）濃度が42質量%になるように乳酸エチルを添加することにより、乳酸エチルを溶剤としたポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0077】

（比較例2）

感光性ノボラック樹脂（2）の2-ヘプタノン溶液を濃縮することにより、2-ヘプタノン55質量%溶液を得た。

感光性ノボラック樹脂（2）100質量部（2-ヘプタノン55質量%溶液182 g）

にノボラック樹脂(2)濃度が42質量%になるように2-ヘプタノンを追加することにより、2-ヘプタノンを溶剤としたポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0078】

(比較例3)

(A)成分:重縮合物(1)

100質量部

(B)成分:1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンの全フェノール性水酸基の水素原子の2molが1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基で置換された感光剤

18質量部

上記各成分の合計濃度が42質量%になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを添加することで、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートを溶剤としたポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

【0079】

この様にして調整した実施例、比較例のポジ型フォトレジスト組成物を以下の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0080】

(現像性評価)

試料をスピナーを用いてヘキサメチルシラザン(HMDS)処理されたSi基板上に塗布し、これをホットプレート上で100℃、90秒間乾燥して膜厚5.0μmのレジスト膜を得た。

次いで、この膜に、所定の遮光パターン(5μmライン&スペース)が描かれたマスクを介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製、NA=0.50)を用いて、ライン:スペースが1:1に仕上がるように露光した。

次いで、現像操作とし、23℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を基板上に適用し、30秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った。振り切った後にパターンを観察し、スペース部分が除去され、ライン:スペースが1:1になるまで、この振り切りの処理を繰り返した。

現像終了までのこの振り切りの繰り返し回数が2回以下のものを○、3回のものを△、4回のものを×、5回以上のものを、××とした。

【0081】

(感度評価)

上記(現像性評価)と同様にして、塗布、露光、現像を行なったとき、5μmのライン:スペースが1:1に仕上がるのに必要な露光量(E)が、 $E \leq 500 \text{ ms}$ を○、 $500 \text{ ms} < E$ を×とした。

【0082】

(レジスト形状評価)

上記(現像性評価)と同様にして、露光、現像を行なったとき、5μmのラインの側壁と基板とのなす角(R)が、 $85^\circ < R$ のものを○、 $70^\circ < R \leq 85^\circ$ のものを△、 $R \leq 70^\circ$ のものを×とした。

【0083】

(耐熱性評価)

試料をスピナーを用いてHMDS処理された基板上に塗布し、これをホットプレート上で100℃、90秒間乾燥して膜厚3.0μmのレジスト膜を得た。

次いで、この膜に、マスク寸法5μmのマスク(5μmラインパターン形成用)を介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製、NA=0.50)を用いて5μmのラインパターンが形成されるように露光したのち、100℃、90秒間のPEB処理を行った。

次いで、現像操作として、23℃の2.38質量%TMAH水溶液を基板上に適用し、60秒間保持した後、スピナーの回転により振り切りを行った後、30秒間水洗し、

乾燥して、得られた $5\mu\text{m}$ ラインパターンが描かれた基板をホットプレート上で 120°C 、600秒間の加熱処理を行った。

その後、 $5\mu\text{m}$ ラインパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真にて観察し、基板界面に対して、該基板界面とレジスト側壁との交点（図1に示す点（a））とレジストパターンのトップの角（図1に示す点（b））とを結んだ直線がなす角度を θ とし、 $\theta > 80^\circ$ の場合を○、 $80^\circ \geq \theta$ でかつ、レジストパターントップの角が残っている場合を△、レジストパターントップの角がなくなり計測が不可能の場合を×として表した。

【0084】

【表1】

	現像性評価	感度評価	レジスト形状評価	耐熱性評価
実施例1	○	○	○	△
実施例2	△	○	○	○
比較例1	×	○	○	○
比較例2	×	○	△	○
比較例3	○	×	×	×

【0085】

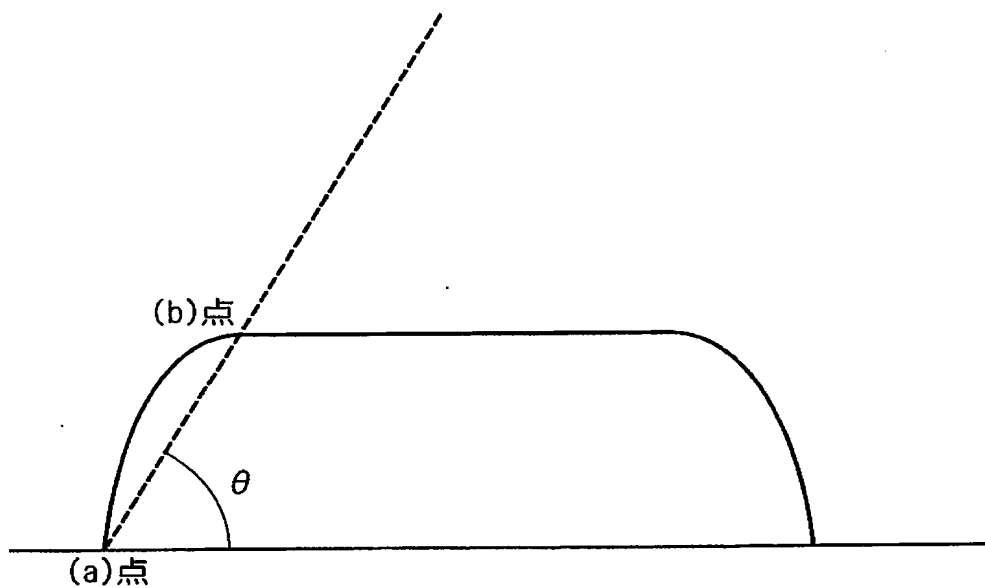
表1に示した結果より、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物は、現像速度、と感度の両方に良好な結果が得られ、（A）成分の特性を維持した状態で現像速度の改善が図れることが明らかとなった。また、レジスト形状評価においては、パターンの頭部が丸くなる現象は観察されず、高い垂直性を得ることができた。さらに、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤を用いた実施例2においては耐熱性評価が向上した。実施例2においては、現像性評価がやや低下したものの、実用に耐え得るものであった。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】 実施例の測定方法を示す説明図である。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型フォトレジスト組成物の現像速度を向上させること。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂の全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換された感光性ノボラック樹脂を (B) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを含む有機溶剤に溶解してなるポジ型フォトレジスト組成物及びこれを用いたレジストパターン形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-325953
受付番号	50301543184
書類名	特許願
担当官	鎌田 矩規 8045
作成日	平成 15 年 9 月 29 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

特願 2 0 0 3 - 3 2 5 9 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社